(11) **EP 1 024 168 A1**(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**(43) Veröffentlichungstag:
02.08.2000 Patentblatt 2000/31(51) Int Cl.7: **C08K 5/5313, C08K 3/32,**
C08K 3/34, C08K 5/19,
C08K 5/3472, C08K 5/3477,
C08K 5/521

(21) Anmeldenummer: 99125891.4

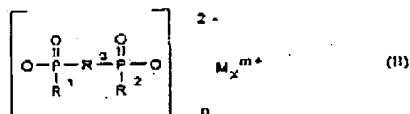
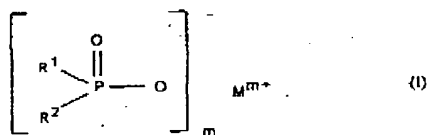
(22) Anmeldetag: 24.12.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)(72) Erfinder: **Höroid, Sebastian, Dr.**
50374 Erftstadt (DE)

(30) Priorität: 30.01.1999 DE 19903707

(54) **Flammwidrige duroplastische Massen**

(57) Die Erfindung betrifft flammwidrige duroplastische Massen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammschutzkomponente mindestens ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,



worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
 R_3 $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$, linear oder verzweigt, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Arylen}$, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;
 M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na und/oder K;
 m 1 bis 4;
 n 1 bis 4;
 x 1 bis 4

bedeuten, sowie mindestens eine synergistisch wirkende Komponente aus der Substanzreihe Metallhydroxid, Stickstoffverbindung oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung enthält. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieser flammwidrigen duroplastischen Massen sowie ihre Verwendung.

EP 1 024 168 A1

EP 1 024 168 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft flammwidrige duroplastische Massen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

5 [0002] Bauteile aus duroplastischen Harzen, insbesondere solche, die glasfaserverstärkt sind, zeichnen sich durch ihre guten mechanischen Eigenschaften, ihre geringe Dichte, weitgehende Chemikalienresistenz und ihre ausgezeichnete Oberflächenqualität aus. Dies und ihr günstiger Preis haben dazu geführt, daß sie in den Anwendungsbereichen Schienenfahrzeuge, Bauwesen und Luftfahrt zunehmend metallische Werkstoffe ersetzen.

10 [0003] Wegen ihrer Brennbarkeit benötigen ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), Epoxidharze (EP-Harze) und Polyurethane (PU-Harze) für einige Anwendungen Flammenschutzmittel. Zunehmende Anforderungen des Marktes an den Brandschutz und an die Umweltfreundlichkeit von Produkten erhöhen das Interesse an halogenfreien Flamm-

15 [0004] schutzmitteln wie z.B. Phosphorverbindungen oder Metallhydroxide. Abhängig vom Anwendungsgebiet werden unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich mechanischer, elektrischer und brandschutztechnischer Eigenschaften gestellt. Insbesondere im Bereich Schienenfahrzeuge wurden die Brandschutzanforderungen in letzter Zeit verschärft.

[0005] Es ist bekannt, ungesättigte Polyesterharze dadurch flammwidrig einzustellen, daß brom- oder chlorhaltige Säure- bzw. Alkoholkomponenten verwendet werden. Beispiele sind Hexachloroendomethylentetrahydrophthalsäure (HET-Säure), Tetrabromphthalsäure oder Dibromneopentylglycol. Als Synergist wird häufig Antimontrioxid verwendet.

20 [0006] In der JP 05245838 (CA 1993; 672700) werden zur Verbesserung der Flammwidrigkeit Aluminiumhydroxid, roter Phosphor und Antimontrioxid mit einem bromierten Harz kombiniert. Nachteilig an brom- oder chlorhaltigen Harzen ist, daß im Brandfall korrosive Gase entstehen, was zu erheblichen Schäden an elektronischen Bauteilen, beispielsweise an Relais in Schienenfahrzeugen, führen kann. Unter ungünstigen Bedingungen können auch polychlorierte bzw. bromierte Dibenzodioxine und Furane entstehen. Es besteht von daher ein Bedarf an halogenfreien flammwidrigen ungesättigten Polyesterharzen und -Formmassen.

25 [0007] Ungesättigte Polyesterharze und -Formmassen können bekannterweise mit Füllstoffen wie Aluminiumhydroxid ausgerüstet werden. Durch die Wasserabspaltung von Aluminiumhydroxid bei höheren Temperaturen wird eine gewisse Flammwidrigkeit erreicht. Bei Füllgraden von 150-200 Teilen Aluminiumhydroxid pro 100 Teilen UP-Harz können ein Selbstverlöschen und eine geringe Rauchgasdichte erreicht werden. Nachteilig bei derartigen Systemen ist das hohe spezifische Gewicht, das man beispielsweise durch den Zusatz von Hohlglaskugeln zu verringern sucht [Stauffer, G., Sperl, M., Begemann, M., Buhl, D., Düll-Mühlbach, I., *Kunststoffe* 85 (1995), 4].

30 [0008] In der PL 159350 (CA 1995; 240054) werden Laminat aus ungesättigten Polyesterharzen mit bis zu 180 Teilen Magnesiumhydroxid beschrieben. Bedingt durch die hohe Viskosität des ungehärteten UP-Harzes mit dem Aluminiumhydroxid bzw. Magnesiumhydroxid kann mit derartigen Rezepturen allerdings nicht nach dem technisch äußerst wichtigen Injektionsverfahren gearbeitet werden.

35 [0009] Auch die weiter unten beschriebenen Verfahren zur Einstellung einer Flammwidrigkeit bei ungesättigten Polyesterharzen weisen ebenfalls eine Reihe von Nachteilen, insbesondere einen sehr hohen Füllstoffgehalt auf.

[0010] Zur Verringerung des gesamten Füllstoffgehaltes kann Aluminiumhydroxid mit Ammoniumpolyphosphat, wie in der DE-A-37 28 629 beschrieben, kombiniert werden. Die Verwendung von rotem Phosphor als Flammenschutzmittel für ungesättigte Polyesterharze ist in der JP 57016017 (CA96(22): 182248) und die Kombination von Aluminiumhydroxid, rotem Phosphor und Antimontrioxid in der JP 55094918 (CA93(24): 221521) beschrieben.

40 [0011] Eine geringe Rauchgasdichte und Zersetzungsprodukte geringer Toxizität werden in der PL 161333 (CA 1994; 632278) durch die Verwendung von Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid oder basischem Magnesiumcarbonat, rotem Phosphor und gegebenenfalls hochdisperser Kieselsäure erreicht. Darüber hinaus wird die Verwendung von Melamin und Aluminiumhydroxid in der DE-A-2159757 beansprucht.

45 [0012] Da Aluminiumhydroxid allein kein sehr wirksames Flammenschutzmittel für ungesättigte Polyesterharze und für Epoxidharze darstellt, werden zur Verringerung des Füllstoffanteils auch Kombinationen mit rotem Phosphor vorgeschlagen. Nachteilig dabei ist allerdings die rote Eigenfarbe des Produktes, was den Einsatz auf dunkel eingefärbte Bauteile beschränkt.

50 [0013] Ungesättigte Polyesterharze sind Lösungen von Polykondensationsprodukten aus gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden mit Diolen in copolymerisierbaren Monomeren, vorzugsweise Styrol oder Methylmethacrylat. UP-Harze werden gehärtet durch radikalische Polymerisation mit Initiatoren (z.B. Peroxiden) und Beschleunigern. Die Doppelbindungen der Polyesterkette reagieren mit der Doppelbindung des copolymerisierbaren Lösungsmittelmonomere. Die wichtigsten Dicarbonsäuren zur Herstellung der Polyester sind Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Terephthalsäure. Das am häufigsten verwendete Diol ist 1,2 Propandiol. Darüber hinaus werden auch Ethylenglycol, Diethylenglycol und Neopentylglycol u.a. verwendet. Das geeignetste Monomer zur Vernetzung ist Styrol. Styrol ist beliebig mit den Harzen mischbar und läßt sich gut copolymerisieren. Der Styrolgehalt in ungesättigten Polyesterharzen liegt normalerweise zwischen 25 und 40%. Anstelle von Styrol kann auch Methylmethacrylat als Monomeres verwendet werden.

EP 1 024 168 A1

[0014] Eine andere Gruppe von Duroplasten, die Epoxidharze, werden heute zur Herstellung von Formmassen und Beschichtungen mit hohen thermischen, mechanischen und elektronischen Eigenschaften eingesetzt.

[0015] Epoxidharze sind Verbindungen, die durch Polyadditionsreaktion von einer Epoxidharz-Komponente und einer Vernetzungs-(Härter) Komponente hergestellt werden. Als Epoxidharz Komponente werden aromatische Polyglycidylester wie Bisphenol-A-diglycidylester, Bisphenol-F-diglycidylester, Polyglycidylester von Phenol-Formaldehydharzen und Kresol-Formaldehydharzen, Polyglycidylester von Phthal-, Isophthal- und Terephthalsäure sowie von Trimellithsäure, N-Glycidylverbindungen von aromatischen Aminen und heterocyclischen Stickstoffbasen sowie Di- und Polyglycidylverbindungen von mehrwertigen aliphatischen Alkoholen verwendet. Als Härter finden Polyamine wie Triethylentetramin, Aminoethylpiperazin und Isophorondiamin, Polyamidoamine, mehrbasige Säure oder deren Anhydride wie z.B. Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid oder Phenole Verwendung. Die Vernetzung kann auch durch Polymerisation unter Verwendung geeigneter Katalysatoren erfolgen.

[0016] Epoxidharze sind geeignet zum Verguß von elektrischen bzw. elektronischen Bauteilen und für Tränk- und Imprägnierprozesse. In der Elektrotechnik werden die verwendeten Epoxidharze überwiegend flammwidrig ausgerüstet und für Leiterplatten und Isolatoren eingesetzt.

[0017] Epoxidharze für Leiterplatten werden nach dem bisherigen Stand der Technik durch Einreagieren bromhaltiger aromatischen Verbindungen, insbesondere Tetrabrombisphenol A, flammwidrig eingestellt. Nachteilig ist, daß im Brandfall Bromwasserstoff (Gefahrstoff!) freigesetzt wird, was zu Schäden durch Korrosion führen kann. Unter ungünstigen Bedingungen können auch polybromierte Dibenzodioxine und Furane entstehen. Die Verwendung von Aluminiumhydroxid scheidet wegen der bei der Verarbeitung erfolgenden Wasserabspaltung vollständig aus.

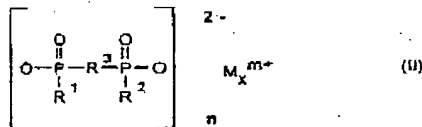
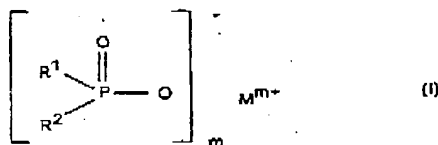
[0018] Der Brandschutz elektrischer und elektronischer Ausrüstungen ist in Vorschriften und Normen zur Produktsicherheit festgelegt. In den USA werden brandschutztechnische Prüf- und Zulassungsverfahren von Underwriters Laboratories (UL) durchgeführt. Die UL Vorschriften werden heute weltweit akzeptiert. Die Brandprüfungen für Kunststoffe wurden entwickelt, um den Widerstand der Materialien gegenüber Entzündung und Flammenausbreitung zu ermitteln.

[0019] Je nach Brandschutzanforderungen müssen die Materialien horizontale Brenntests (Klasse UL 94 HB oder die strengeren vertikalen Tests (UL 94 V2, V1 oder V-0) bestehen. Diese Prüfungen simulieren Zündquellen geringer Energie, die in Elektrogeräten auftreten und auf Kunststoffteile elektrischer Baugruppen einwirken können.

[0020] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Salze von Phosphinsäuren in Kombination mit einer Reihe synergistisch wirkender Verbindungen sich als effektive Flammenschutzmittel für duroplastische Harze wie ungesättigte Polyesterharze oder Epoxidharze erweisen.

[0021] Alkalisalze von Phosphinsäuren sind bereits als flammhemmende Zusätze für thermoplastische Polyester vorgeschlagen (DE-A-44 30 932). Sie müssen in Mengen bis zu 30 Gew.% zugesetzt werden. Weiterhin sind die Salze von Phosphinsäuren mit einem Alkalimetall oder einem Metall aus der zweiten oder dritten Hauptgruppe des Periodensystems zur Herstellung flammwidriger Polyamid-Formmassen eingesetzt worden, insbesondere die Zinksalze (DE-A-2 447 727). Im Brandverhalten unterscheiden sich thermoplastische Polyester wie PET und PBT und duroplastische Polyester wie ungesättigte Polyesterharze deutlich: Thermoplastische Materialien tropfen im Brandfall ab, duroplastische Materialien dagegen schmelzen nicht und tropfen auch nicht ab.

[0022] Im einzelnen betrifft die Erfindung flammwidrige duroplastische Massen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammschutzkomponente mindestens ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält.



EP 1 024 168 A1

worin

R¹, R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
 R³ C₁-C₁₀-Alkyl, linear oder verzweigt, C₆-C₁₀-Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;
 5 M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na und/oder K;
 m 1 bis 4;
 n 1 bis 4;
 x 1 bis 4

10 bedeuten, sowie mindestens eine synergistisch wirkende Komponente aus der Substanzreihe Metallhydroxid, Stickstoffverbindung oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung enthält.

[0023] Bevorzugt sind R¹, R² gleich oder verschieden und bedeuten C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl.

15 [0024] Bevorzugt sind R¹, R² gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.

[0025] Bevorzugt bedeutet R³ Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Octyl oder n-Dodecyl.

[0026] Bevorzugt bedeutet R³ auch Phenyl oder Naphthyl.

20 [0027] Bevorzugt bedeutet R³ auch Methyl-phenyl, Ethyl-phenyl, tert.-Butylphenyl, Methyl-naphthyl, Ethyl-naphthyl oder tert.-Butyl-naphthyl.

[0028] Bevorzugt bedeutet R³ auch Phenyl-methyl, Phenyl-ethyl, Phenyl-propyl oder Phenyl-butyl.

[0029] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen flammwidrigen duroplastischen Massen 5 bis 30 Masseteile mindestens eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere und 10 bis 100 Masseteile Metallhydroxid je 100 Masseteile duroplastische Masse.

25 [0030] Bevorzugt handelt es sich bei dem Metallhydroxid um Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid.

[0031] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen flammwidrigen duroplastischen Massen 5 bis 30 Masseteile mindestens eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere und 10 bis 100 Masseteile an Stickstoff-Verbindung je 100 Masseteile duroplastische Masse.

30 [0032] Bevorzugt handelt es sich bei der Stickstoff-Verbindung um Melamin, Melaminderivate der Cyanursäure, Melaminderivate der Isocyanursäure, Melaminsalze wie Melaminphosphat oder Melamindiphosphat, Dicyandiamid oder eine Guanidinverbindung wie Guanidincarbonat, Guanidinphosphat, Guanidinsulfat und/oder um Kondensationsprodukte von Ethylenharnstoff und Formaldehyd.

[0033] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen flammwidrigen duroplastischen Massen 5 bis 30 Masseteile mindestens eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere und 5 bis 30 Masseteile an Phosphor-Stickstoff-Verbindung je 100 Masseteile duroplastische Masse.

35 [0034] Bevorzugt handelt es sich bei der Phosphor-Stickstoff-Verbindung um Ammoniumpolyphosphat.

[0035] Bevorzugt enthält das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 20 Masse-% eines wasserunlöslichen, gegebenenfalls gehärteten Kunstharzes, welches die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt.

40 [0036] Die Erfindung betrifft auch flammwidrige duroplastische Massen, dadurch gekennzeichnet, daß es sich hierbei um Formmassen, Beschichtungen oder Lamine aus duroplastischen Harzen handelt.

[0037] Bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Harzen um ungesättigte Polyesterharze oder um Epoxidharze.

45 [0038] Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein duroplastisches Harz mit einer Flammschutzkomponente aus mindestens einem Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere mit mindestens einer synergistisch wirkenden Komponente aus der Substanzreihe Metallhydroxid, Stickstoffverbindung oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung vermischt und die resultierende Mischung bei Drücken von 3 bis 10 bar und Temperaturen von 20 bis 80 °C naß preßt (Kaltpressung).

50 [0039] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein duroplastisches Harz mit einer Flammschutzkomponente aus mindestens einem Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere mit mindestens einer synergistisch wirkenden Komponente aus der Substanzreihe Metallhydroxid, Stickstoffverbindung oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung vermischt und die resultierende Mischung bei Drücken von 3 bis 10 bar und Temperaturen von 80 bis 150 °C naß preßt (Warm- oder Heißpressung).

55 [0040] Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen gemäß der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein duroplastisches Harz mit einer Flammschutzkomponente aus mindestens einem Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere mit mindestens einer synergistisch wirkenden Komponente aus der Substanzreihe Metallhydroxid, Stick-

EP 1 024 168 A1

stoffverbindung oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung vermischt und aus der resultierenden Mischung bei Drücken von 50 bis 150 bar und Temperaturen von 140 bis 160 °C Kunstharzmatten fertigt.

[0041] Die Erfindung betrifft schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäß eingesetzten einer Flamm-
schutzmittel-Komponente zur flammfesten Ausrüstung von duroplastischen Massen.

Bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Massen um ungesättigte Polyesterharze oder um Epoxidharze.
Bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Massen um Formmassen, Beschichtungen oder Lamine.

[0042] Die Salze der Phosphinsäuren, wie sie gemäß der Erfindung eingesetzt werden, können nach bekannten
Methoden hergestellt werden, die beispielsweise in der EP-A-0 699 708 näher beschrieben sind.

[0043] Wie in den nachstehenden Beispielen ausgeführt ist, hat sich gezeigt, daß Aluminiumhydroxid, Stickstoff-
Flamm-
schutzmittel, Phosphor-Stickstoffverbindungen wie Ammoniumpolyphosphat und Salze von Phosphinsäuren
der allgemeinen Formel (i) bzw. (ii) für sich allein geprüft selbst in höheren Konzentrationen in duroplastischen Harzen
wenig wirksam sind.

[0044] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß eine Kombination aus Phosphinsäuresalzen und Alumi-
niumhydroxid bzw. Phosphinsäuresalzen und Ammoniumpolyphosphat oder Stickstoff-Flamm-
schutzmitteln geeignet
sind die für duroplastische Kunststoffe beste Brennbarkeitsklasse V-0 nach UL 94 Vertikaltest zu erreichen. In den
Beispielen wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

*Alpomat SJP 403 BMT (Vianova Resins GmbH, Wiesbaden), ungesättigtes Polyesterharz, ca. 57%ig in Styrol,
Säurezahl max 30 mgKOH/g, vorbeschleunigt und schwach thixotrop eingestellt, niedrigviskos (Viskosität im Aus-
laufschicht 4 mm 110 ± 10 s) und stark reduzierte Styrolemissionen.

*Palatal 240 S (DSM-BASF Structural Resins, Ludwigshafen) ungesättigtes Polyesterharz, ca. 49%ig in Styrol
und Methacrylat, Dichte 1,08 g/ml, Säurezahl 7 mgKOH/g, vorbeschleunigt, niedrigviskos (dynamische Vis-
kosität ca. 50 mPa*s).

*Bockopol EP 140 (Vianova Resins GmbH, Wiesbaden), niedermolekulares Kondensationsprodukt aus Bisphenol
A und Epichlorhydrin mit einer Dichte von 1,16 g/ml und einem Epoxidäquivalent von 180-192

*Bockopol FH 625 (Vianova Resins GmbH, Wiesbaden), modifiziertes aliphatisches Polyamin mit einem H-Aktiv-
äquivalentgewicht von 73 und einer dynamischen Viskosität von ca. 1000 mPa*s

*Modar 635 S (Ashland Composite Polymers Ltd, Kidderminster, GB) modifiziertes Acrylatharz, gelöst in Styrol,
Viskosität ca. 55 mPa*s bei 25°C

*Mannat ON 921 (Martinswerk GmbH, Bergheim) Aluminiumhydroxid mit niedrigem Viskositätsanstieg als flamm-
hemmender Füllstoff für Kunstharze; die Teilchengröße beträgt > 60% < 45 µm

*Exolit AF 422 (Clariant GmbH, Frankfurt/Main) feinkörniges, in Wasser schwer lösliches Ammoniumpolyphosphat
der Formel $(\text{NH}_4)_n\text{P}_3\text{O}_9$, wobei n = ca. 700; die Teilchengröße beträgt > 99% < 45 µm

[0045] Kobaltbeschleuniger NL 49P (Akzo Chemie GmbH, Düren) Kobaltoktoatlösung in Dibutylphthalat mit einem
Kobaltgehalt von 1 Masse %

[0046] Kobaltbeschleuniger NL 63-10S (Akzo Chemie GmbH, Düren)

[0047] Butanox M 50 (Akzo Chemie GmbH, Düren) Methyläthylketonperoxid, mit Dimethylphthalat phlegmatisiert,
klare Flüssigkeit mit einem Aktiv-Sauerstoffgehalt von mind. 9 Masse %

[0048] Diäcetylperoxid Lucidol BT 50 (Akzo Chemie GmbH, Düren)

[0049] DEPAL Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure

Herstellung der Prüfkörper

[0050] Das duroplastische Harz und die Flamm-
schutzmittel-Komponenten sowie gegebenenfalls weitere Additive
werden mit einer Dissolverseife homogen vermischt. Nach Zugabe des Härter wird nochmals homogenisiert.

[0051] Bei ungesättigten Polyesterharzen wird das Harz mit dem Kobaltbeschleuniger vermischt, die Flamm-
schutz-
mittel-Komponenten zugesetzt und nach Homogenisieren die Härtung durch die Zugabe des Peroxides gestartet.

[0052] Bei Epoxidharzen werden die Flamm-
schutzmittel-Komponenten der Epoxidharz-Komponente zugegeben
und homogen vermischt. Anschließend wird der Amin- bzw. der Anhydridhärter dazugegeben.

[0053] In einer beheizten Presse werden auf einer Hostaphan Trennfolie und einem Stahlrahmen zwei Lagen Tex-
tilglas-Endlosmatte vom Flächengewicht 450 g/m² eingelegt. Anschließend wird etwa die Hälfte des Harz-Flamm-
schutzmittel-Komponenten

EP 1 024 168.A1

schuttmittel-Gemisches gleichmäßig verteilt. Nach Zugabe einer weiteren Glasmatte wird das restliche Harz-Flamm-schuttmittel-Gemisch verteilt, das Laminat mit einer Trennfolie abgedeckt und bei einer Temperatur von 50°C während einer Stunde bei einem Preßdruck von 10 bar eine Preßplatte von 4 mm Dicke hergestellt.

[0054] Die Prüfung des Brandverhaltens wurde nach der Vorschrift von Underwriters Laboratories "Test for Flammability of Plastics Materials - UL 94" in der Fassung vom 02.05.1975 an Prüfkörpern von 127 mm Länge, 12,7 mm Breite und verschiedener Dicke durchgeführt.

[0055] Der Sauerstoffindex wurde in einer modifizierten Apparatur in Anlehnung an ASTM_D 2863-74 bestimmt.

1. Ergebnisse mit ungesättigten Polyesterharzen

[0056] Tabelle 1 zeigt Vergleichsbeispiele mit alleiniger Verwendung von Aluminiumhydroxid, Melamin, Ammoniumpolyphosphat und DEPAL als Flamm-schuttmittel für ein ungesättigtes Polyesterharz (Viopal UP 403 BMT). Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß bei alleiniger Verwendung von Aluminiumhydroxid bis zu einer Konzentration von 175 Teilen / 100 Teilen ungesättigtes Polyesterharz keine V-0 Einstufung zu erreichen ist.

Auch bei alleiniger Verwendung von Melamin oder Ammoniumpolyphosphat ist bis zu einer Konzentration von 75 Teile / 100 Teile ungesättigtes Polyesterharz keine V-0 Einstufung zu erreichen.

Tabelle 1 (Vergleichsbeispiele):

Brennverhalten von ungesättigtem Polyester Harz Laminaten nach UL 94, 30 Gew% Textilglas-Endlosmatte, Laminatdicke 1,5 mm, Harz Viopal UP 403 BMT, Härter Butanox M50, Beschleuniger NL 49 P					
Beispiel Nr.	Flamm-schuttmittel Teile/100 Teile Harz	Nachbrenndauer [s] nach 1. Beflammen	Nachbrenndauer [s] nach 2. Beflammen	UL 94 Klassifizierung	LOI
1	125 ATH*	verbrannt	-	n.k.	0,30
2	150 ATH	verbrannt	-	n.k.	0,33
3	175 ATH	5 s	32 s	n.k.	0,37
4	25 Exolit AP 422	verbrannt	-	n.k.	0,23
5	50 Exolit AP 422	verbrannt	-	n.k.	0,25
6	75 Exolit AP 422	2 s	verbrannt	n.k.	0,26
7	25 Melamin	verbrannt	-	n.k.	0,23
8	50 Melamin	verbrannt	-	n.k.	0,25
9	75 Melamin	8 s	verbrannt	n.k.	0,33
10	25 DEPAL**	5 s	60-70	n.k.	0,33

*ATH = Aluminiumtrihydrat (Martinal CN 921)

**DEPAL = Diethylphosphinsäure-Aluminiumsalz

n.k. = nicht klassifizierbar nach UL 94 Vertikaltest

[0057] Die Tabelle 2 zeigt die erfindungsgemäße Kombination von DEPAL mit Aluminiumtrihydrat oder mit Ammoniumpolyphosphat im ungesättigten Polyesterharz Viopal UP 403 BMT. Hier ist bei Kombination von DEPAL mit Aluminiumtrihydrat durch Zusatz von insgesamt 120 Teilen fester Flamm-schuttmittel auf 100 Teile ungesättigtes Polyesterharz eine V-0 Einstufung bei einer Laminatdicke von 1,5 mm zu erreichen. Die Lamine können beliebig eingefärbt werden. Durch Kombination von Ammoniumpolyphosphat und DEPAL konnte bereits mit 40 Teilen Flamm-schuttmittel eine V-0 Einstufung erreicht werden. Bei Verwendung von Melamin als Synergist zu DEPAL werden 60 Teile Flamm-schuttmittel für eine V-0 Einstufung benötigt.

[0058] Aufgrund des geringen Füllstoffgehaltes können diese UP-Harz-Lamine im Injektionsverfahren hergestellt werden.

[0059] Anstelle von Melamincyanurat können auch andere organische Stickstoffverbindungen wie Melamin, Melaminphosphat, Guanidinphosphat oder Dicyandiamid verwendet werden.

EP 1 024 168 A1

Tabelle 2 (Erfindung):

Brennverhalten von ungesättigtem Polyester Harz Laminaten nach UL 94, 30 Gew% Textilglas-Endlosmatte, Laminatdicke 1,5 mm Harz Viapal UP 403 BMT, Härter Butanox M50, Beschleuniger NL 49 P					
Beispiel Nr.	Flammschutzmittel Teile/100 Teile Harz	Nachbrenndauer [s] nach 1. Beflammen	Nachbrenndauer[s] nach 2. Beflammen	UL 94 Klassifizierung	LOI
11	20 ATH 20 DEPAL	40-50	-	n.k.	0,27
12	50 ATH 20 DEPAL	15	25	V-1	0,34
13	100 ATH 20 DEPAL	< 1	3-5	V-0	0,36
14	20 Exolit AP 422 20 DEPAL	1	2-4	V-0	0,35
15	20 Melamin 20 DEPAL	verbrannt	-	n.k.	0,31
16	30 Melamin 30 DEPAL	< 1	< 1	V-0	0,35
17	50 Melamin 10 DEPAL	< 1	< 1	V-0	0,32

[0060] Die Tabelle 3 zeigt die Kombination von DEPAL mit Aluminiumtrihydrat im ungesättigten Polyesterharz Palatal 340S. Hier ist durch Zusatz von insgesamt 90 Teilen fester Flammschutzmittel auf 100 Teile ungesättigtes Polyesterharz eine V-0 Einstufung bei einer Laminatdicke von 1,5 mm zu erreichen. Die Lamine können beliebig eingefärbt werden.

[0061] Mit Aluminiumtrihydrat allein wird dagegen erst ab 180 Teile Flammschutzmittel die gleiche Brandklasse erreicht.

Tabelle 3:

Brennverhalten von ungesättigten Polyester Harz Laminaten nach UL 94, 30 Gew% Textilglas-Endlosmatte, Laminatdicke 1,5 mm, Harz Palatal 340 S, Härter Butanox M 50, Beschleuniger NL 49 P					
Beispiel Nr.	Flammschutzmittel Teile/100 Teile Harz	Nachbrenndauer [s] nach 1. Beflammen	Nachbrenndauer [s] nach 2. Beflammen	UL 94 Klassifizierung	LOI
18 (Vgl.)	100 ATH	verbrannt	-	n.k.	0,25
19 (Vgl.)	180 ATH	< 1 s	< 1 s	V-0	0,52
20 (Vgl.)	25 DEPAL	verbrannt	-	n.k.	0,30
21 (Erf.)	20 DEPAL 50 ATH	2 s	verbrannt	n. k.	0,34
22 (Erf.)	30 DEPAL 60 ATH	< 1 s	3 s	V-0	0,41

[0062] Die Tabelle 4 zeigt die Kombination von DEPAL mit Aluminiumtrihydrat im modifizierten Acrylatharz Modar 835S. Hier ist durch Zusatz von insgesamt 70 Teilen fester Flammschutzmittel auf 100 Teile Harz eine V-0 Einstufung bei einer Laminatdicke von 1,5 mm zu erreichen.

Mit Aluminiumtrihydrat allein wird dagegen erst ab 180 Teile Flammschutzmittel die gleiche Brandklasse erreicht.

Tabelle 4:

Brennverhalten von Acrylat Laminaten nach UL 94, 30 Gew% Textilglas-Endlosmatte, Laminatdicke 1,5 mm Harz Modar 835 S, Härter Lucidol BT 50, Beschleuniger NL 63-10 P					
Beispiel Nr.	Flammschutzmittel Teile/100 Teile Harz	Nachbrenndauer [s] nach 1. Beflammen	Nachbrenndauer [s] nach 2. Beflammen	UL 94 Klassifizierung	LOI
23 (Vgl.)	100 ATH	verbrannt	-	n.k.	0,25
24 (Vgl.)	180 ATH	< 1 s	< 1 s	V-0	0,45

EP 1 024 168 A1

Tabelle 4: (fortgesetzt)

Brennverhalten von Acrylat Laminaten nach UL 94, 30 Gew% Textilglas-Endlosmatte, Laminatdicke 1,5 mm Harz Modar 835 S, Härter Lucidol BT 50, Beschleuniger NL 63-10 P

Beispiel Nr	Flammschutzmittel Teile/100 Teile Harz	Nachbrenndauer [s] nach 1. Beflammen	Nachbrenndauer [s] nach 2. Beflammen	UL 94 Klassifizierung	LOI
25 (Vgl.)	25 DEPAL	verbrannt	-	n.k.	0,37
26 (Erl.)	20 DEPAL 50 ATH	1 s	6 s	V-0	0,42

2. Ergebnisse mit Epoxidharzen

[0063] Die Tabelle 5 zeigt Brandprüfungen mit einem Polyamin gehärteten Epoxidharz (Harz Beckopox EP 140, Härter Beckopox EH 625). Durch die Kombination von DEPAL mit Aluminiumtrihydrat ist durch Zusatz von insgesamt 60 Teilen fester Flammschutzmittel auf 100 Teile Epoxidharz eine V-0 Einstufung bei einer Laminatdicke von 1,5 mm zu erreichen. Mit Aluminiumtrihydrat allein wird dagegen UL 94 V-0 bis zu 150 Teilen Flammschutzmittel nicht erreicht.

Tabelle 5:

Brennverhalten von Epoxidharz-Formkörpern nach UL 94, Materialstärke 1,6 mm Harz 100 Teile Beckopox EP 140, Härter 39 Teile Beckopox EH 625

Beispiel Nr	Flammschutzmittel Teile/100 Teile Harz	Nachbrenndauer [s] nach 1. Beflammen	Nachbrenndauer [s] nach 2. Beflammen	UL 94 Klassifizierung	LOI
25 (Vgl.)	50 ATH	verbrannt	-	n.k.	0,23
26 (Vgl.)	100 ATH	verbrannt	-	n.k.	0,26
27 (Vgl.)	150 ATH	verbrannt	-	n.k.	0,30
28 (Vgl.)	10 Exolit AP 422	verbrannt	-	n.k.	0,25
29 (Vgl.)	15 Exolit AP 422	-	verbrannt	n.k.	0,26
30 (Vgl.)	20 Exolit AP 422	1 s	15 s	V-1	0,27
31 (Vgl.)	10 DEPAL	1 s	verbrannt	n. k.	0,27
32 (Vgl.)	20 DEPAL	1 s	16 s	V-1	0,32
33 (Erl.)	10 DEPAL 50 ATH	< 1 s	3 s	V-0	0,33

[0064] Die Tabelle 6 zeigt Brandprüfungen mit einem Carbonsäureanhydrid gehärteten Epoxidharz (Harz Beckopox EP 140, Härter Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid). Durch die Kombination von DEPAL mit Aluminiumtrihydrat ist durch Zusatz von insgesamt 60 Teilen fester Flammschutzmittel auf 100 Teile Epoxidharz eine V-0 Einstufung bei einer Laminatdicke von 1,5 mm zu erreichen. Mit Aluminiumtrihydrat allein wird dagegen UL 94 V-0 bis zu 150 Teilen Flammschutzmittel nicht erreicht.

Tabelle 6:

Brennverhalten von Epoxidharz-Formkörpern nach UL 94, Materialstärke 2,0 mm Harz 100 Teile Beckopox EP 140, Härter 89 Teile Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid

Beispiel Nr	Flammschutzmittel Teile/100 Teile Harz	Nachbrenndauer [s] nach 1. Beflammen	Nachbrenndauer [s] nach 2. Beflammen	UL 94 Klassifizierung	LOI
34 (Vgl.)	50 ATH	verbrannt	-	n.k.	0,23
35 (Vgl.)	100 ATH	verbrannt	-	n.k.	0,25
36 (Vgl.)	150 ATH	verbrannt	-	n.k.	0,28
37 (Vgl.)	10 Exolit AP 422	verbrannt	-	n.k.	0,25
38 (Vgl.)	15 Exolit AP 422	verbrannt	-	n.k.	0,26
39 (Vgl.)	20 Exolit AP 422	verbrannt	-	n.k.	0,27

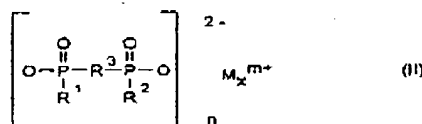
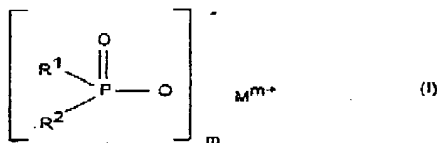
EP 1 024 168 A1

Tabelle 6: (fortgesetzt)

Brennverhalten von Epoxidharz-Formkörpern nach UL 94, Materialstärke 2.0 mm Harz 100 Teile Beckopox EP 140, Harter 89 Teile Methylnetetrahydrophthalsäureanhydrid					
Beispiel Nr.	Flammschutzmittel Teile/100 Teile Harz	Nachbrenndauer [s] nach 1. Beflammen	Nachbrenndauer [s] nach 2. Beflammen	UL 94 Klassifizierung	LOI
40 (Vgl.)	10 DEPAL	1 s	verbrannt	n. k.	0,27
41 (Vgl.)	25 DEPAL	1 s	16 s	V-1	0,32
42 (Erl.)	10 DEPAL 50 ATH	< 1 s	3 s	V-0	0,33

Patentansprüche

1. Flammwidrige duroplastische Massen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammschutzkomponente mindestens ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere enthält,



worin

- R¹, R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₈-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
 R³ C₁-C₁₀-Alkyl, linear oder verzweigt, C₆-C₁₀-Aryl, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;
 M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na und/oder K; m 1 bis 4;
 n 1 bis 4;
 x 1 bis 4

bedeuten, sowie mindestens eine synergistisch wirkende Komponente aus der Substanzreihe Metallhydroxid, Stickstoffverbindung oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung enthält.

2. Flammwidrige duroplastische Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl bedeuten.
3. Flammwidrige duroplastische Massen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R² gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.
4. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen bedeutet.
5. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Phenylen oder Naphthylen bedeutet.

EP 1 024 168 A1

6. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butyl-naphthylen bedeutet.
- 5 7. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen oder Phenyl-butylen bedeutet.
8. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 30 Masseteile Phosphinsäuresatz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresatz der Formel (II) und/oder deren Polymere und 10 bis 100 Masseteile Metallhydroxid je 100 Masseteile duroplastische Masse ent-
10 halten.
9. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Metallhydroxid um Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid handelt.
- 15 10. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 30 Masseteile Phosphinsäuresatz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresatz der Formel (II) und/oder deren Polymere und 10 bis 100 Masseteile an Stickstoff-Verbindung je 100 Masseteile duroplastische Masse enthalten.
- 20 11. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Stickstoff-Verbindung um Melamin, Melaminderivate der Cyanursäure, Melaminderivate der Isocyanursäure, Melaminsalze wie Melaminphosphat oder Melamindiphosphat, Dicyandiamid oder eine Guanidinverbindung wie Guanidincarbonat, Guanidinphosphat, Guanidinsulfat und/oder um Kondensationsprodukte von Ethylenhamstoff und Formaldehyd handelt.
- 25 12. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 30 Masseteile Phosphinsäuresatz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresatz der Formel (II) und/oder deren Polymere und 5 bis 30 Masseteile an Phosphor-Stickstoff-Verbindung je 100 Masseteile duropla-
30 stische Masse enthalten.
13. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Phosphor-Stickstoff-Verbindung um Ammoniumpolyphosphat handelt.
- 35 14. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumpolyphosphat 0,5 bis 20 Masse-% eines wasserunlöslichen, gegebenenfalls gehärteten Kunstharzes, welches die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, enthält.
- 40 15. Flammwidrige duroplastische Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich hierbei um Formmassen, Beschichtungen oder Lamine aus duroplastischen Harzen handelt.
16. Flammwidrige duroplastische Massen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den duropla-
45 stischen Harzen um ungesättigte Polyesterharze oder um Epoxidharze handelt.
17. Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein duroplastisches Harz mit einer Flammschutzkomponente aus Phosphinsäuresatz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresatz der Formel (II) und/oder deren Polymere mit
50 mindestens eine synergistisch wirkende Komponente aus der Substanzreihe Metallhydroxid, Stickstoffverbindung oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung vermischt und die resultierende Mischung bei Drücken von 3 bis 10 bar und Temperaturen von 20 bis 60 °C naß preßt (Kaltpressung).
18. Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein duroplastisches Harz mit einer Flammschutzkomponente aus
55 Phosphinsäuresatz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresatz der Formel (II) und/oder deren Polymere mit mindestens eine synergistisch wirkende Komponente aus der Substanzreihe Metallhydroxid, Stickstoffverbindung oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung vermischt und die resultierende Mischung bei Drücken von 3 bis 10 bar und Temperaturen von 80 bis 150 °C naß preßt (Warm- oder Heißpressung).

EP 1 024 168 A1

19. Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein duroplastisches Harz mit einer Flammenschutzkomponente aus Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere mit mindestens eine synergistisch wirkende Komponente aus der Substanzreihe Metallhydroxid, Stickstoffverbindung oder Phosphor-Stickstoff-Verbindung vermischt und aus der resultierenden Mischung bei Drücken von 50 bis 150 bar und Temperaturen von 140 bis 160 °C Kunstharzmatten fertigt.
20. Verwendung einer Flammeschutzmittel-Kombination gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 zur flammfesten Ausrüstung von duroplastischen Massen.
21. Verwendung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das es sich bei den duroplastischen Massen um ungesättigte Polyesterharze oder um Epoxidharze handelt.
22. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß das es sich bei den duroplastischen Massen um Formmassen, Beschichtungen oder Lamine handelt.

EP 1 024 168 A1

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 5891

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
A	DE 197 08 726 A (HOECHST AG) 10. September 1998 (1998-09-10) * Ansprüche; Beispiele *	1-11	C08K5/5313 C08K3/32 C08K3/34 C08K5/19
A	DE 196 14 424 A (HOECHST AG) 16. Oktober 1997 (1997-10-16) * Ansprüche; Beispiele *	1-10, 15	C08K5/3472 C08K5/3477 C08K5/521
A	EP 0 806 429 A (SCHILL & SEILACHER) 12. November 1997 (1997-11-12) * Beispiele *	1-10, 15-22	
			RECHERCHWERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)
			C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechenort DEN HAAG		Abgabedatum der Recherche 4. Mai 2000	
		FIRM Friederich, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übersetzendes Dokument</p>			

EPO FORM 1835 (02/04/03)

EP 1 024 168 A1

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 5891

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angegebenen
Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Dieses Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(en) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19708726 A	10-09-1998	WO 9839381 A	11-09-1998
		EP 0964886 A	22-12-1999
DE 19614424 A	16-10-1997	AU 711202 B	07-10-1999
		AU 2293997 A	07-11-1997
		CA 2250995 A	23-10-1997
		WO 9739053 A	23-10-1997
		EP 0892829 A	27-01-1999
		NO 984726 A	30-11-1998
EP 0806429 A	12-11-1997	DE 19619095 A	13-11-1997

EPO FORM P041

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

